

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181472

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C08L 51/06

C08L 59/00

C08L 83/10

C08L101/16

(21)Application number : 11-373918

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : YAMADA TSUNEHISA
SUGIURA MOTYUKI**(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition excellent in sliding characteristics while keeping excellent mechanical properties of thermoplastic resin and its molded product and suitable for automobile exterior parts.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition comprises (A) a thermoplastic resin and (B) a graft copolymer having multi-phase structure. The graft copolymer having multi-phase structure is composed of a segment A which is a polyolefin-modified polysiloxane and a segment B which is a vinyl-based polymer or copolymer and either one segment forms a disperse phase having 0.001-10 μm particle diameter in the other segment. Especially, polyacetal is preferable as the above thermoplastic resin. A styrene-based polymer or copolymer is preferable as the vinyl-based polymer or copolymer constituting the segment B in the graft copolymer having multi-phase structure. It is preferable to compound the lubricant in the thermoplastic resin composition. This molded product such as electronic part is obtained by molding the thermoplastic resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-181472

(P 2001-181472A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ド (参考) |
|----------------------------|--------|---------|-------------|
| C 0 8 L | 51/06 | C 0 8 L | 4J002 |
| | 59/00 | | |
| | 83/10 | | |
| | 101/16 | | |

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 1 1 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-373918 | (71) 出願人 | 000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 |
| (22) 出願日 | 平成11年12月28日(1999.12.28) | (72) 発明者 | 山田 倫久 愛知県東海市加木屋町東大堀18番地2 |
| | | (72) 発明者 | 杉浦 基之 愛知県安城市箕輪町正福田102番地 |
| | | (74) 代理人 | 100068755 弁理士 恩田 博宣 (外1名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及びその成形品

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の優れた機械的物性を維持しつつ、しかも摺動特性の優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂と、(B) 多相構造グラフト共重合体とよりなる。多相構造グラフト共重合体は、ポリオレフィン変性ポリシロキサンであるAセグメント及びビニル系の重合体又は共重合体であるBセグメントとからなり、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径0.001~10 μ mの分散相を形成している。前記熱可塑性樹脂としては、特にポリアセタールが好ましい。また、多相構造グラフト共重合体におけるBセグメントを構成するビニル系の重合体又は共重合体としては、スチレン系の重合体又は共重合体が好ましい。熱可塑性樹脂組成物には潤滑剤を配合することが望ましい。熱可塑性樹脂組成物を成形することにより電子部品等の成形品が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性樹脂と、(B) ポリオレフィン変性ポリシロキサンである A セグメント及びビニル系の重合体又は共重合体である B セグメントとからなり、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径 0.001～10 μm の分散相を形成している多相構造グラフト共重合体とよりなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記 (A) 熱可塑性樹脂は、ポリアセタール、ポリアミド、芳香族ポリエステル又はポリフェニレンサルファイドである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。 10

【請求項 3】 前記 (B) 多相構造グラフト共重合体における B セグメントを構成するビニル系の重合体又は共重合体がスチレン系の重合体又は共重合体である請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に潤滑剤 0.1～20 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を所定の形状に成形してなる成形品。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、熱可塑性樹脂の優れた機械的性質を維持しつつ、特に摺動特性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品に関するものであり、電気及び電子部品、精密機械部品及び自動車部品などの広い分野で使用されるものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール（ポリオキシメチレン）又はポリアミド等の熱可塑性樹脂は機械特性、電気特性、成形性、成形品の寸法精度などに優れているうえ、摺動性にも優れているので軸受けや歯車などの摺動部材に広く使用されている。そして、近年における利用分野の拡大に伴い、摺動特性においても一層高度な性能が要求される場合が増加している。 30

【0003】ポリアセタールの摺動特性を向上させる方法として、特開昭 62-253650 号公報及び特開昭 63-37198 号公報には、特定の MI（メルトインデックス）を有するポリエチレン樹脂をポリアセタール樹脂に添加し、摩擦係数の低下並びに摺動中の鳴き現象を除去することが開示されている。 40

【0004】また、特開昭 63-33465 号公報には超高分子量ポリエチレン微粉末をポリアセタール中に均一に分散させ、成形性、耐摩擦性及び耐摩耗性にも優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることが開示されている。

【0005】また、特開平 2-138357 号公報にはポリエチレンとアクリロニトリルースチレン共重合体のグラフト共重合体をポリアセタール中に分散させて、成 50

形性、耐摩擦性及び耐摩耗性にも優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭 62-253650 号公報及び特開昭 63-37198 号公報に記載されているようにポリアセタール樹脂を溶融混練し、ポリエチレンをポリアセタール中に分散させて摺動性を向上させる場合には、ポリエチレンとポリアセタールの相溶性が悪いため機械的強度や耐熱性が大きく低下してしまうという問題点があった。そのうえ、得られた成形品が層状剥離現象を起こしたり、金型への転写現象を起こしたりするという問題点もあった。

【0007】また、特開昭 63-33465 号公報に記載されているように超高分子量ポリエチレン微粉末をポリアセタール中に分散する場合には、超高分子量ポリエチレンが大きな粒子で分散するので摩擦係数の低下には十分効果を上げることができないという問題点があった。

【0008】さらに、特開平 2-138357 号公報に開示されているポリエチレンとアクリロニトリルースチレン共重合体のグラフト共重合体は、通常の低密度ポリエチレン（LDPE）を使用するため、摺動性能が不足するという欠点があった。

【0009】この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、熱可塑性樹脂の優れた機械的物性を維持しつつ、しかも摺動特性の優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために第 1 の発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂と、(B) ポリオレフィン変性ポリシロキサンである A セグメント及びビニル系の重合体又は共重合体である B セグメントとからなり、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径 0.001～10 μm の分散相を形成している多相構造グラフト共重合体とよりなるものである。 30

【0011】第 2 の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第 1 の発明において、前記 (A) 熱可塑性樹脂は、ポリアセタール、ポリアミド、芳香族ポリエステル又はポリフェニレンサルファイドであるものである。 40

【0012】第 3 の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第 1 又は第 2 の発明において、前記 (B) 多相構造グラフト共重合体における B セグメントを構成するビニル系の重合体又は共重合体がスチレン系の重合体又は共重合体であるものである。

【0013】第 4 の発明の熱可塑性樹脂組成物は、第 1 から第 3 のいずれかの発明の熱可塑性樹脂組成物 100 重量部に潤滑剤 0.1～20 重量部を配合してなるものである。 50

【0014】第5の発明の成形品は、第1から第4のいずれかの発明の熱可塑性樹脂組成物を所定の形状に成形してなるものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。この発明の熱可塑性樹脂組成物は、

(A) 熱可塑性樹脂と、(B) 特定の多相構造グラフト共重合体とよりなるものである。(B) 特定の多相構造グラフト共重合体は、ポリオレフィン変性ポリシロキサンであるAセグメント及びビニル系の重合体又は共重合体〔以下、(共) 重合体ともいう〕であるBセグメントとからなり、一方のセグメントが他方のセグメント中に粒子径0.001～10μmの分散相を形成している多相構造グラフト共重合体とよりなるものである。

【0016】上記の(A) 熱可塑性樹脂は一般的な熱可塑性樹脂で、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂等を挙げることができる。これらの熱可塑性樹脂の中で摺動部材として好適に用いられる樹脂として、ポリアセタール(ポリオキシメチレン)、ポリアミド、芳香族ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドを挙げることができるポリアセタールはホルムアルデヒドの重付加あるいはホルムアルデヒドの環状3量体であるトリオキサンや4量体のテトラオキサンの開環重合によって得られるものである。ホルムアルデヒドの重付加によって得られたポリアセタールやホルムアルデヒドの環状体の開環重合によって得られたポリアセタールはいずれも耐熱性が十分でないため、ポリアセタールの末端を無水酢酸などでアセチル化したり、環状エーテルを共重合したりしてポリマー末端から

の熱分解を防止したものもある。

【0017】このポリアセタールは重量平均分子量10,000～150,000のものが好ましく、15,000～70,000の範囲のものがさらに好ましい。重量平均分子量が10,000未満では十分な機械的性質が得られず、また150,000を越えると成形性が不良となり、いずれも好ましくない。

【0018】前記ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン4・6等のような脂肪族系ポリアミド樹脂；ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミドのような芳香族ポリアミド樹脂及びそれらの変性物又はそれらの混合物等が挙げられる。特に好ましいポリアミド樹脂はナイロン6、ナイロン6・6などである。

【0019】芳香族ポリエステルとは、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とをジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とを主成分とす

る縮合反応により得られる重合体ないし共重合体である。

【0020】ここでの芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸；イソフタル酸；フタル酸；2,6-ナフタレンジカルボン酸；1,5-ナフタレンジカルボン酸；ビス(p-カルボキシフェニル)メタン；アントラセンジカルボン酸；4,4'-ジフェニルカルボン酸；4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸；1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0021】またジオール成分としては、炭素数2～10の脂肪族ジオールすなわちエチレングリコール；プロピレングリコール；1,4-ブタンジオール；ネオペンチルグリコール；1,5-ペンタンジオール；1,6-ヘキサジオール；デカメチレンジグリコール；シクロヘキサジオールなど、あるいは分子量400～6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール；ポリ-1,3-プロピレングリコール；ポリテトラメチレングリコールなど及びそれらの混合物が挙げられる。

【0022】好ましい芳香族ポリエステルとしては、具体的にはポリエチレンテレフタレート；ポリプロピレンテレフタレート；ポリブチレンテレフタレート；ポリヘキサメチレンテレフタレート；ポリエチレン-2,6-ナフタレート；ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどが挙げられる。さらに好ましくは、ポリエチレンテレフタレート；ポリブチレンテレフタレートである。

【0023】前記のポリフェニレンサルファイドは下記式(1)で表されるもので、一般にp-ジクロルベンゼンと硫化ナトリウムをN-メチルピロリドンなどの極性溶媒中で175℃～350℃にて反応させることによって得られるものであるが、これに限定されるものではない。

【0024】

【化1】

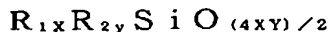
—(C₆H₄-S)_n—・・・(1)

次に、(B) 多相構造グラフト共重合体におけるAセグメントを構成するポリオレフィン変性ポリシロキサンとは、分子内にポリオレフィン単位と、ポリシロキサン単位を有する共重合体である。このような共重合体としては、ポリオレフィン系樹脂とオルガノポリシロキサンとを加熱混練し、両者をグラフトして得た混練物が代表的なものである。

【0025】前記ポリオレフィン変性ポリシロキサン中のポリオレフィンとは、エチレンを主成分とする重合体である。このエチレン系重合体としては、高圧ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-αオレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合

体エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体などが挙げられる。

*



式中 R_1 はビニル、アリル、イソプロペニル、アクリル、メタクリル等の脂肪族不飽和基、 R_2 は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を示す。また、 x 及び y は、 $0 < x < 1$ 、 $0.5 < y < 3$ 、 $1 < x + y < 3$ の範囲の数を示す。

【0028】ポリシロキサン具体的な例としては、ビニルメチル-ジメチルポリシロキサン、ビニルメチル-フェニルメチル-ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0029】上記Aセグメントの重量平均分子量は通常1,000~1,000,000、好ましくは5,000~600,000範囲である。重量平均分子量が1,000未満の場合、撓動性改良効果の持続性が不足するので余り好ましくない。また、1,000,000を超える場合、成形加工性が低下する傾向にあるため好ましくない。

【0030】続いて、(B)多相構造グラフト共重合体におけるBセグメントを構成するビニル系(共)重合体としては、熱可塑性樹脂に親和性のある重合体を選択することが望ましい。熱可塑性樹脂の種類によって好ましい成分は変わるが、具体的には以下に示した単量体から構成されるものである。

【0031】すなわち、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン2,3-ジカルボン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸及びその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系誘導体、アリルアミン、メタクリルアミン、N,N-ジメチルアクリ

*【0026】また、ポリシロキサンとは下記式(2)で表されるポリシロキサンである。

【0027】

【化2】

$$\cdots (2)$$

ルアミド等のアリルアミン系誘導体、ビニル芳香族単量体、例えばスチレン；核置換スチレン、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン； α -置換スチレン例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル；ビニルエステル単量体、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の単量体を挙げることができる。

【0032】これらの単量体から構成される(共)重合体の中では、撓動性部材として良く用いられるポリアセタールとの相溶性が高いという理由から、スチレン-アクリロニトリル共重合体が最も好ましい。

【0033】また、Bセグメントの重量平均分子量は好ましくは1,000~1,000,000、さらに好ましくは5,000~500,000範囲である。重量平均分子量が1,000未満の場合又は1,000,000を超える場合、ポリアセタールとの相溶性が悪くなり、撓動性改良効果の持続性が不足するので余り好ましくない。

【0034】(B)多相構造グラフト共重合体中に占めるAセグメントの割合は5~95重量%が好ましく、20~90重量%がさらに好ましい。従って、多相構造グラフト共重合体中に占めるBセグメントの割合は5~95重量%が好ましく、10~80重量%がさらに好ましい。

【0035】Aセグメントが5重量%未満であると、撓動性改良効果が不十分になる傾向があるため好ましくない。また、Aセグメントが95重量%を超えると、熱可塑性樹脂との相溶性が低下し、機械的物性、撓動性能の持続性が低下する傾向があるためあまり好ましくない。

【0036】この発明でいう(B)多相構造グラフト共重合体とは、Aセグメント又はBセグメントのマトリックス中に、それとは異なる成分であるBセグメント又はAセグメントが球状に均一分散しているものをいう。

【0037】分散している重合体の粒子径は0.001~10 μ m、好ましくは0.01~5 μ mである。分散粒子径が0.001 μ m未満の場合、あるいは10 μ mを超える場合、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂にブレンドしたときの分散性が低く、例えば外観の悪化あるいは機械的物性が低下するため不適当である。

【0038】上記のような多相構造グラフト共重合体が熱可塑性樹脂に対して微細な粒子の形態で分散され、多相構造グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性の向上が図られている。

【0039】次に、熱可塑性樹脂組成物に配合される潤滑剤は、熱可塑性樹脂組成物より得られる成形品の摺動性を向上させるために添加されるものである。そのような潤滑剤としては、例えば、シリコンオイル、スピンドル油、冷凍機油、タービン油、マシン油、シリンダー油、ギヤ油などの鉱油、流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、などの炭化水素、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、等のアルコールなどを用いることができる。

【0040】潤滑剤は熱可塑性樹脂組成物より得られる成形品の機械的物性を低下させない範囲で使用する必要がある。この潤滑剤の添加量は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは0.1～20重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%である。潤滑剤の添加量が0.1重量%未満では前記摺動性の向上が不十分であり、20重量%を超える量添加しても摺動性のさらなる向上を図ることができない傾向にある。

【0041】前述した(A)熱可塑性樹脂の含有量は好ましくは50～99重量%、さらに好ましくは60～95重量%である。従って、(B)多相構造グラフト共重合体は好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%である。

【0042】熱可塑性樹脂が50重量%未満であると、機械的強度及び耐熱性の低下を招き好ましくない。また、熱可塑性樹脂が99重量%を超えると、この発明の目的の摺動特性改良効果が小さくなる傾向がある。

【0043】(B)多相構造グラフト共重合体を製造する際のグラフト化法は、一般に知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最*

*も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。なぜなら、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

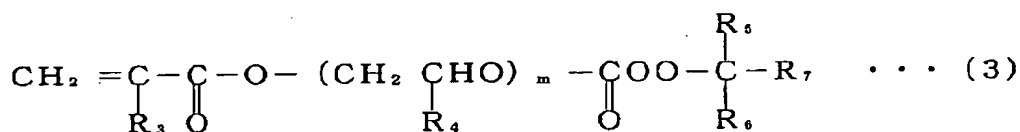
【0044】すなわち、まずポリオレフィン変性ポリシロキサン100重量部を水に懸濁させる。そこへ少なくとも1種のビニル単量体1～400重量部に、下記式

(3)又は式(4)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を該ビニル単量体100重量部に対して0.1～20重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃である重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部とを溶解せしめた混合溶液を加える。次いで、重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、官能基含有不飽和単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及び重合開始剤をポリエチレンに含浸せしめ、その含浸率が初めの50重量%以上に達したとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめる。そして、ビニル単量体及びラジカル重合性有機過酸化物をポリオレフィン変性ポリシロキサン中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

【0045】このグラフト化前駆体を溶融下、混練することにより、目的とする(B)多相構造グラフト共重合体を得ることができる。このときグラフト化前駆体中に、ポリオレフィン変性ポリシロキサン又はビニル系(共)重合体を混合し、溶融下に混練しても多相構造グラフト共重合体を得ることができる。

【0046】前記式3で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0047】
【化3】

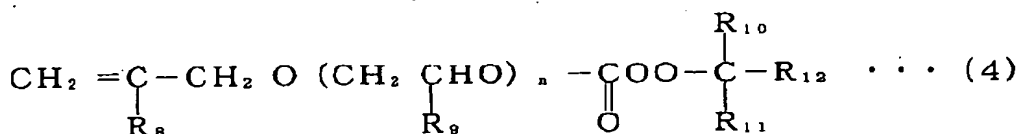


式中、R₃は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基、R₄は水素原子又はメチル基、R₅及びR₆はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R₇は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。mは1又は2※

※である。

【0048】また、前記式4で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、次の化合物である。

【0049】
【化4】



式中、R₈は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、R₉は水素原子又はメチル基、R₁₀及びR₁₁はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R₁₂は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭

素数3～12のシクロアルキル基を示す。nは0、1又は2である。

【0050】前記溶融混練する温度は150～350℃である。同温度が150℃未満の場合、溶融が不完全で

あったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また、350℃を超える場合、混合される樹脂の分解又はゲル化が起こり好ましくない。熔融・混合する方法としては、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。

【0051】この発明では、その要旨を逸脱しない範囲において、さらに水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、金属粉、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック等の添加剤を添加しても差し支えない。

【0052】上記のようにして得られる熱可塑性樹脂組成物の成形品、つまり樹脂成形品は、熱可塑性樹脂組成物を、金型を用いた射出成形法、押出成形法などの成形法によって所定形状に成形することにより得られる。各成形法における加熱温度、圧力、成形時間などの条件はこの種の成形法における常法に従って適宜設定される。製造された成形品は、電子・電気部品、自動車部品、家電部品、精密機械部品などとして好適に使用される。

【0053】以上の実施形態により発揮される効果を以下にまとめて説明する。

・ 熱可塑性樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂に
(B) 多相構造グラフト共重合体が微分散された相溶性に優れた組成物である。そして、特に (B) 多相構造グラフト共重合体中のAセグメントを構成するポリオレフィン変性ポリシロキサン、つまりポリオレフィンとシリコーンの双方の性質に基づいて、得られる成形品の摺動特性を向上させることができる。

【0054】・ また、熱可塑性樹脂組成物に潤滑剤を配合することにより、上記の摺動特性をさらに高めることができる。従って、(A) 熱可塑性樹脂に添加する

(B) 多相構造グラフト共重合体と潤滑剤の配合割合を変えることによって摺動特性の度合いを変化させることができるため、目的とする摺動特性を有する熱可塑性樹脂組成物について容易に多品種少量生産が可能である。

【0055】・ 熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と多相構造グラフト共重合体との相溶性が良いため、

(A) 熱可塑性樹脂の性質に基づいて、得られる成形品の優れた機械的物性や熱的物性を維持することができる。

【0056】・ また、熱可塑性樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂と (B) 多相構造グラフト共重合体を溶融下に混合するだけで容易に得ることができる。さらに、熱可塑性樹脂組成物の成形品は、熱可塑性樹脂組成物を射出成形法などにより常法に従って容易に製造することができる。

【0057】・ 従って、熱可塑性樹脂組成物及びその成形品は、摺動特性と機械的物性が要求される例えば自

動車部品、家電部品、精密機械部品などの幅広い用途に適用することができる。

【0058】

【実施例】以下に参考例、実施例及び比較例を挙げ、前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(参考例1、多相構造グラフト共重合体の製造) 容積5Lのステンレス鋼製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にポリエチレン変性ポリシロキサン「シルグラフト-210」〔商品名、日本ユニカー(株)製〕(以下、SiPEと略記する) 700g、スチレン(以下、Stと略記する) 190g及びアクリロニトリル(以下、ANと略記する) 100gを入れ、撹はん分散した。次いで、オートクレーブを75℃に昇温し、2時間撹はんすることによりStとANをSiPE中に含浸させた。

【0059】次に、オートクレーブの温度を70℃に下げ、重合開始剤としての3, 5, 5トリメチルヘキサノイルペルオキシド1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート4gをSt10gの混合液中に溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入・撹拌した。

【0060】オートクレーブの温度を70℃に保ち、その温度で4時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体のSt-AN共重合体をトルエンで抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量を測定したところ、11万であった。

【0061】次いで、このグラフト化前駆体をラボプラストミル一軸押出機((株)東洋精機製作所製)で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることにより多相構造グラフト共重合体を得た。

【0062】これを熱分解ガスクロマトグラフィーによって分析したところ、SiPE:St:ANの重量割合は70:20:10であった。なおこのとき、スチレン/アクリル酸重合体セグメントのグラフト効率は70重量%であった。

【0063】この多相構造グラフト共重合体を走査型電子顕微鏡「JEOL JSM T300」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径0.3~0.4μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造が観察された。

(参考例2~8) 参考例1と同様の方法で組成などを表1に示した割合に変えて多相構造グラフト共重合体を合成した。組成と結果を表1及び表2に示した。

(参考例9) 参考例1と同様の組成、方法でt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを用いないで合成を行った。この場合、得られる重合体はグラフト共重合体ではない。その結果を表2に示した。

(参考例10) 参考例1同様の方法でSiPEをLDP
Eに変更して多相構造グラフト共重合体を合成した。そ
の結果を表2に示した。 * 【0064】

【表1】

*

| 参考例 | 1 | 2 | 3 |
|------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| 組成 (%) | SiPE:St:AN 70:20:10 | SiPE:St:AN 5:85:10 | SiPE:St:AN 95:3:2 |
| グラフト効率 (%) | 70 | 40 | 100 |
| 粒子径 (μm) | 0.3~0.4 | 0.3~0.4 | 0.4~0.5 |
| 参考例 | 4 | 5 | 6 |
| 組成 (%) | SiPE:St:AN 20:70:10 | SiPE:St:AN 90:5:5 | SiPE:St 50:50 |
| グラフト効率 (%) | 50 | 100 | 75 |
| 粒子径 (μm) | 0.3~0.4 | 0.3~0.4 | 0.3~0.4 |

【0065】

【表2】

| 参考例 | 7 | 8 |
|------------|------------------------|--------------------------|
| 組成 (%) | SiPE:St:AN 3:87:10 | SiPE:St:AN 99:0.5:0.5 |
| グラフト効率 (%) | 40 | 100 |
| 粒子径 (μm) | 0.3~0.4 | 0.3~0.4 |
| 参考例 | 9 | 10 |
| 組成 (%) | SiPE:St:AN 70:20:10 | LDPE:St:AN 70:20:10 |
| グラフト効率 (%) | 0 | 70 |
| 粒子径 (μm) | 20~30 | 0.3~0.4 |

なお、表中の略号は次のものを表す。

SiPE: ポリエチレン変性ポリシロキサン「シルグラ
フトー210」〔商品名、日本ユニカー(株)製〕

St: スチレン

AN: アクリロニトリル

LDPE: ポリエチレン「スミカセンG401」〔商品
名、住友化学(株)製〕

(実施例1) ポリアセタール「デルリン100」〔商品
名、デュボン(株)製〕900g、参考例1で合成した
多相構造グラフト共重合体(A)100gをドライブレ

ンドし、210℃に設定した二軸押出機〔PCM30、
池貝鉄鋼(株)製〕で熔融混練した。次に、210℃に
設定したインラインスクリー式射出成形機〔TS-3
5-FV25型、田端機械工業(株)製〕でそれぞれの
試験片を作成し、アイゾット衝撃値、荷重たわみ温度、
ピンプレート式摩擦試験による動摩擦係数及びスラスト
式摩擦摩耗試験による比摩耗量を測定した。その結果を
表3に示した。

【0066】なお、試験法は次のようである。

(1) アイゾット衝撃値(ノッチ付き): JIS K7110

(2) 加重たわみ温度: JIS K7207

(3) ピンプレート式摩擦試験: 荷重1N(1kg
f)、滑り速度10cm/sec、測定時間1時間、相
手材は炭素鋼S45C

(4) スラスト式摩擦摩耗試験: JIS K7218に準
拠、荷重392N(40kgf)、滑り速度15cm/
sec、相手材は炭素鋼S45C

(実施例2~15) ポリアセタール、多相構造グラフト
共重合体等を他の樹脂に変更して、実施例1と同様の方
法で熔融混練し、それぞれの試験片を作成した。混練組
成及び、試験結果を表3から表7に示した

【0067】

【表3】

| 実施例 | 1 | 2 | 3 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 参考例No. 重量部 | 1 10 | 1 50 | 1 1 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | POM 90 | POM 50 | POM 99 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 78 | 186 | 59 |
| 荷重たわみ温度 (℃) | 150 | 100 | 170 |
| 動摩擦係数 | 0.10 | 0.10 | 0.12 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0 | 0 | 0.02 |

【0068】

* * 【表4】

| 実施例 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 参考例No. 重量部 | 1 40 | 1 5 | 2 10 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | POM 60 | POM 95 | POM 90 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 137 | 98 | 88 |
| 荷重たわみ温度 (℃) | 120 | 165 | 170 |
| 動摩擦係数 | 0.10 | 0.10 | 0.20 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0 | 0 | 0.02 |

【0069】

※ ※ 【表5】

| 実施例 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 参考例No. 重量部 | 3 10 | 4 10 | 5 10 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | POM 90 | POM 90 | POM 90 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 78 | 98 | 98 |
| 荷重たわみ温度 (℃) | 160 | 160 | 165 |
| 動摩擦係数 | 0.10 | 0.15 | 0.4 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0.01 | 0.08 | 0.09 |

【0070】

【表6】

| 実施例 | 10 | 11 | 12 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 参考例No. 重量部 | 6 10 | 7 10 | 8 10 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | POM 90 | POM 90 | POM 90 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 78 | 78 | 78 |
| 荷重たわみ温度 (°C) | 165 | 150 | 160 |
| 動摩擦係数 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0 | 0 | 0.01 |

【0071】

* * 【表7】

| 実施例 | 13 | 14 | 15 |
|---------------------------------|----------|-----------|-----------|
| 参考例No. 重量部 | 1 10 | 8 10 | 8 10 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | PA 90 | PBT 90 | PPS 90 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 98 | 69 | 98 |
| 荷重たわみ温度 (°C) | 70 | 60 | 260 |
| 動摩擦係数 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0 | 0 | 0 |

なお、表中の略号は次のものを表す。

POM：ポリアセタール「デルリン100」〔商品名、デュポン（株）製〕

PA：ナイロン6「MC100L」〔商品名、鐘紡（株）製〕

PBT：ポリブチレンテレフタレート「UBE PBT1000」〔商品名、宇部興産（株）製〕

PPS：ポリフェニレンサルファイド「スミコンFM MK104」〔商品名、住友ベークライト（株）製〕
（実施例16）実施例1で示した樹脂組成物に潤滑剤としてステアリルステアレート「ユニスターM9676」〔商品名、日本油脂（株）製〕、ジメチルポリシロキサン「SH200」〔商品名、トーレスリコーン（株）製〕を表3に示した組成で配合し、実施例1と同様に試験を行った。その結果を表8に示した。

（実施例17～19）実施例16で示したポリアセタール、多相構造グラフト共重合体、潤滑剤を表8及び表9に示したものに變更して実施例1と同様の試験を行った。その結果を表8及び表9に示した。

【0072】

【表8】

| 実施例 | 16 | 17 |
|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| 参考例No. 重量部 | 1 10 | 1 5 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | POM 90 | POM 95 |
| 潤滑剤 重量部 | ジメチルポリシロキサン 0.5 | ステアリルステアレート 10 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 78 | 78 |
| 荷重たわみ温度 (°C) | 160 | 170 |
| 動摩擦係数 | 0.07 | 0.07 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0 | 0 |

【0073】

【表9】

| 実施例 | 18 | 19 |
|---------------------------------|----------|------------------|
| 参考例No. 重量部 | 1 5 | 8 10 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | PA 95 | PBT 90 |
| 潤滑剤 重量部 | 鉱油 1 | ステアリスチレート 0.5 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 98 | 69 |
| 荷重たわみ温度 (°C) | 70 | 60 |
| 動摩擦係数 | 0.070 | 0.07 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0 | 0 |

なお、表中の潤滑剤は次のものを表す。

ジメチルポリシロキサン：「SH200」〔商品名、ト*

*ーレシリコン（株）製〕

ステアリスチレート：「ユニスターM9676」

〔商品名、日本油脂（株）製〕

鉱油：ダフニーメカニックオイル#100〔商品名、出光興産（株）製〕

（実施例20、21）参考例1で合成した多相構造グラフト共重合体を用いて、POMとの混練割合を請求項の範囲から逸脱した組成のコンパウンドを作成し、実施例1と同様の試験を行った。その結果を表10に示した。

10（比較例1、2）SiPEを用いない多相構造グラフト共重合体を用いた場合、またグラフト共重合体を用いない場合について実施例1と同様の方法でで熔融混練し、それぞれの試験片を作成した。混練組成及び試験結果を表10に示した。

【0074】

【表10】

| 実施例又は比較例 | 20 | 21 | 1 | 2 |
|---------------------------------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| 参考例No. 重量部 | 1 55 | 1 0.5 | 9 10 | 10 10 |
| 熱可塑性樹脂 重量部 | POM 45 | POM 99.5 | POM 90 | POM 90 |
| アイゾット衝撃値 (N・m/m) | 245 | 88 | 39 | 49 |
| 荷重たわみ温度 (°C) | 60 | 170 | 90 | 100 |
| 動摩擦係数 | 0.13 | 0.3 | 0.15 | 0.15 |
| 比摩耗量 (mm ³ /N・km) | 0.01 | 0.05 | 0.08 | 0 |

表3から表10に示したように、実施例1～21の熱可塑性樹脂組成物より得られた試験片は、動摩擦係数及び比摩耗量で示される摺動性能と、アイゾット衝撃値及び荷重たわみ温度で示される機械的物性とがバランス良く優れていることがわかった。これに対して、比較例1及び比較例2では、摺動性能と機械的物性の両立を図ることができていない。なお、熱可塑性樹脂の種類が異なると、性能が基本的に相違するため、そのまま比較することはできない。従って、この発明の熱可塑性樹脂組成物及び成形品は自動車部品、家電部品、精密機械部品などの幅広い用途に使用できることが明らかになった。

【0075】なお、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

・ 前記（A）熱可塑性樹脂の含有量が50～99重量％で、（B）多相構造グラフト共重合体の含有量が1～50重量％である請求項1から請求項4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0076】このように構成した場合、得られる成形品の機械的物性と摺動特性を確実に向上させることができる。

・ 前記（B）多相構造グラフト共重合体は、（A）熱可塑性樹脂に微細な粒子の形態で分散されている請求項

1から請求項4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0077】このように構成した場合、熱可塑性樹脂と多相構造グラフト共重合体との均一混合性を発揮でき、得られる成形品の機械的物性と摺動特性を良好に発現させることができる。

【0078】・ 前記（B）多相構造グラフト共重合体のAセグメントを構成するポリオレフィン変性ポリシロキサンのポリオレフィン、エチレンを主成分とする重合体である請求項1から請求項4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0079】このように構成した場合、得られる成形品の摺動特性を向上させることができる。

・ 前記スチレン系重合体又は共重合体がスチレンーアクリロニトリル共重合体である請求項4に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0080】このように構成した場合、熱可塑性樹脂として摺動性に優れたポリアセタールを用いた場合、そのポリアセタールに対する相溶性を向上させることができる。

【0081】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明によれば

次のような効果を奏する。第1の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、得られる成形品の優れた機械的物性を維持しつつ、しかも摺動特性を向上させることができる。

【0082】第2の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、第1の発明の効果を有効に発揮させることができる。第3の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、第1又は第2の発明の効果に加え、(A)熱可塑性樹脂と
(B)多相構造グラフト共重合体との相溶性を向上させ*

ることができる。

【0083】第4の発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、第1から第4のいずれかの発明の効果に加え、得られる成形品の摺動特性を高めることができる。第5の発明の成形品によれば、優れた機械的物性を維持しつつ、しかも摺動特性に優れている。従って、この成形品を例えば自動車部品、家電部品、精密機械部品などの幅広い用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA011 AE033 AE053 BB001
BB033 BN172 CB001 CF001
CF031 CF041 CF051 CF061
CF071 CF081 CF181 CH001
CL001 CL011 CL031 CN011
CP033 EA016 EC036 EF056
FD010 FD130 FD173 FD176
GM00 GN00 GQ00